

2001-029052

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-029052

(43)Date of publication of application : 06.02.2001

(51)Int. Cl. A23L 2/38
A23C 9/152
A23L 1/304
A23L 2/62

(21)Application number : 11-202790 (71)Applicant : KYOWA HAKKO KOGYO CO LTD
KYOWA HAI FOODS KK
UBE MATERIAL INDUSTRIES LTD

(22)Date of filing : 16.07.1999 (72)Inventor : KIMURA MASAO
NAKAYAMA MOTOICHI
HARA TAKAHIRO
TAGUCHI TOKUICHI
HONDA MAKI
YASUDA TADASHI
WATANABE TAKASHI

(54) DOLomite PARTICLE-DISPERSED DRINK

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a dolomite particle-dispersed drink whose coagulation is controlled and which scarcely generates precipitates, has excellent suspension dispersibility and an excellent balance between calcium and magnesium and is useful for health and so on, by dispersing the dolomite particles having a prescribed median diameter in a drink.

SOLUTION: This method for producing a dolomite-dispersed drink comprises dispersing dolomite particles having median diameters of $<1 \mu\text{m}$, preferably 0.05 to $0.8 \mu\text{m}$, in a drink such as milk, a vegetable juice or a fruit juice. The dolomite particles are obtained by subjecting dolomite to a wet grinding treatment in a liquid. The dolomite is a compound having a composition of calcium carbonate, magnesium carbonate. The dolomite particle dispersion obtained by the wet grinding treatment of the dolomite is preferably compounded with a coagulation-preventing agent such as an emulsifier and a dispersing agent such as a polysaccharide, and the content of the dolomite particles is preferably 5 to 30 wt. %.

LEGAL STATUS [Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of

2001-029052

rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998, 2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-29052
(P2001-29052A)

(43) 公開日 平成13年2月6日 (2001.2.6)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
A 2 3 L	2/38	A 2 3 L	2/38 B 4 B 0 0 1
A 2 3 C	9/152	A 2 3 C	9/152 4 B 0 1 7
A 2 3 L	1/304	A 2 3 L	1/304 4 B 0 1 8
	2/62		2/00 L

審査請求 未請求 請求項の数37 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平11-202790

(22) 出願日 平成11年7月16日 (1999.7.16)

(71) 出願人 000001029

協和醗酵工業株式会社
東京都千代田区大手町1丁目6番1号

(71) 出願人 598045955

協和ハイフーズ株式会社
東京都中央区新川1-8-5

(71) 出願人 000119988

宇部マテリアルズ株式会社
山口県宇部市大字小串1985番地

(74) 代理人 100107984

弁理士 廣田 雅紀

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ドロマイト微粒子分散飲料

(57) 【要約】

【課題】 飲料に添加した場合でも分散性が良好で沈殿が生じないカルシウムとマグネシウムを含むドロマイト微粒子を懸濁状態で保持しうる分散液や、ドロマイト微粒子を分散状態で含有するカルシウム・マグネシウム強化飲料を提供すること。

【解決手段】 ドロマイト微粒子として、ドロマイトを湿式粉碎することにより得られるメジアン径1 μ m未満のドロマイト微粒子の懸濁分散液を牛乳等の飲料に添加し、ドロマイト微粒子が安定に分散している飲料をの製造する。湿式粉碎の前後に、乳化剤等の凝集防止剤や多糖類からなる分散剤を添加しておくこともできる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 メジアン径1 μ m未満のドロマイト微粒子を飲料に分散せしめることを特徴とするドロマイト微粒子分散飲料の製造方法。

【請求項2】 メジアン径1 μ m未満のドロマイト微粒子として、メジアン径が0.05～0.8 μ mのドロマイト微粒子を用いることを特徴とする請求項1記載のドロマイト微粒子分散飲料の製造方法。

【請求項3】 メジアン径1 μ m未満のドロマイト微粒子として、ドロマイトを湿式粉碎することにより得られるドロマイト微粒子分散液を用いることを特徴とする請求項1又は2記載のドロマイト微粒子分散飲料の製造方法。

【請求項4】 ドロマイト微粒子分散液が、凝集防止剤を含有することを特徴とする請求項3記載のドロマイト微粒子分散飲料の製造方法。

【請求項5】 ドロマイト微粒子分散液が、分散剤を含有することを特徴とする請求項3又は4記載のドロマイト微粒子分散飲料の製造方法。

【請求項6】 ドロマイト微粒子分散飲料が、凝集防止剤を含有することを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載のドロマイト微粒子分散飲料の製造方法。

【請求項7】 ドロマイト微粒子分散飲料が、分散剤を含有することを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載のドロマイト微粒子分散飲料の製造方法。

【請求項8】 凝集防止剤が、乳化剤であることを特徴とする請求項4又は6記載のドロマイト微粒子分散飲料の製造方法。

【請求項9】 分散剤が、多糖類であることを特徴とする請求項5又は7記載のドロマイト微粒子分散飲料の製造方法。

【請求項10】 ドロマイト微粒子含有飲料が、中性飲料であることを特徴とする請求項1～9いずれかに記載のドロマイト微粒子分散飲料の製造方法。

【請求項11】 メジアン径1 μ m未満のドロマイト微粒子を含有することを特徴とするドロマイト微粒子分散飲料。

【請求項12】 メジアン径1 μ m未満のドロマイト微粒子が、0.05～0.8 μ mのメジアン径を有するドロマイト微粒子であることを特徴とする請求項11記載のドロマイト微粒子分散飲料。

【請求項13】 メジアン径1 μ m未満のドロマイト微粒子が、ドロマイトを湿式粉碎することにより得られるドロマイト微粒子であることを特徴とする請求項11又は12に記載のドロマイト微粒子分散飲料。

【請求項14】 ドロマイト微粒子含有飲料が凝集防止剤を含有することを特徴とする請求項11～13のいずれかに記載のドロマイト微粒子分散飲料。

【請求項15】 凝集防止剤が乳化剤であることを特徴とする請求項14記載のドロマイト微粒子分散飲料。

【請求項16】 ドロマイト微粒子分散飲料が分散剤を含有することを特徴とする請求項11～15のいずれかに記載のドロマイト微粒子分散飲料。

【請求項17】 分散剤が多糖類であることを特徴とする請求項16記載のドロマイト微粒子分散飲料。

【請求項18】 ドロマイト微粒子分散飲料が中性飲料であることを特徴とする請求項11～17のいずれかに記載のドロマイト微粒子分散飲料。

【請求項19】 メジアン径1 μ m未満のドロマイト微粒子が液体中に分散していることを特徴とするドロマイト微粒子分散液。

【請求項20】 メジアン径1 μ m未満のドロマイト微粒子が、0.05～0.8 μ mのメジアン径を有するドロマイト微粒子であることを特徴とする請求項19記載のドロマイト微粒子分散液。

【請求項21】 ドロマイト微粒子が、0.3～0.8 μ mのメジアン径を有し、0.1～3.9 μ mの粒子が全体粒子の90%以上の体積を有することを特徴とする請求項19又は20記載のドロマイト微粒子分散液。

【請求項22】 ドロマイト微粒子が、0.05～0.3 μ mのメジアン径を有し、0.01～1.0 μ mの粒子が全体粒子の90%以上の体積を有することを特徴とする請求項19又は20記載のドロマイト微粒子分散液。

【請求項23】 ドロマイト微粒子が、ドロマイトを湿式粉碎することにより得られるドロマイト微粒子であることを特徴とする請求項19～22のいずれかに記載のドロマイト微粒子分散液。

【請求項24】 ドロマイト微粒子分散液が凝集防止剤を含有することを特徴とする請求項19～23のいずれかに記載のドロマイト微粒子分散液。

【請求項25】 凝集防止剤が乳化剤であることを特徴とする請求項24記載のドロマイト微粒子分散液。

【請求項26】 ドロマイト微粒子分散液が分散剤を含有することを特徴とする請求項19～25のいずれかに記載のドロマイト微粒子分散液。

【請求項27】 分散剤が多糖類であることを特徴とする請求項26記載のドロマイト微粒子分散液。

【請求項28】 ドロマイトを液体中で湿式粉碎し、メジアン径1 μ m未満のドロマイト微粒子とすることを特徴とするドロマイト微粒子分散液の製造方法。

【請求項29】 メジアン径1 μ m未満のドロマイト微粒子が、0.05～0.8 μ mのメジアン径を有するドロマイト微粒子であることを特徴とする請求項28記載のドロマイト微粒子分散液の製造方法。

【請求項30】 湿式粉碎の前後に凝集防止剤を添加することを特徴とする請求項28又は29記載のドロマイト微粒子分散液の製造方法。

【請求項31】 凝集防止剤が乳化剤であることを特徴とする請求項30記載のドロマイト微粒子分散液の製造

方法。

【請求項32】 湿式粉碎の前後に分散剤を添加することを特徴とする請求項28～31のいずれかに記載のドロマイト微粒子分散液の製造方法。

【請求項33】 分散剤が多糖類であることを特徴とする請求項32記載のドロマイト微粒子分散液の製造方法。

【請求項34】 メジアン径が $1\mu\text{m}$ 未満であることを特徴とするドロマイト微粒子。

【請求項35】 ドロマイト微粒子が、 $0.05\sim0.8\mu\text{m}$ のメジアン径を有することを特徴とする請求項34記載のドロマイト微粒子。

【請求項36】 ドロマイト微粒子が、 $0.3\sim0.8\mu\text{m}$ のメジアン径を有し、 $0.1\sim3.9\mu\text{m}$ の粒子が全体粒子の90%以上の体積を有することを特徴とする請求項34又は35記載のドロマイト微粒子。

【請求項37】 ドロマイト微粒子が、 $0.05\sim0.3\mu\text{m}$ のメジアン径を有し、 $0.01\sim1.0\mu\text{m}$ の粒子が全体粒子の90%以上の体積を有することを特徴とする請求項34又は35記載のドロマイト微粒子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ドロマイト微粒子を分散状態で含有するカルシウム・マグネシウム強化飲料及びその製造方法、並びにドロマイト微粒子分散液及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】カルシウム及びマグネシウムは人体にとって必須のミネラルである。近年、骨粗鬆症の増加等によりカルシウム摂取についての関心が高まってきている。一方、マグネシウムについては、欠乏すると心疾患、不整脈等を引き起こすにも関わらずあまり留意されてこなかった。しかしながら、最近になってカルシウム摂取量に対して相対的にマグネシウムが不足すると虚血性の心疾患等種々の疾病が誘発されることが判明し、カルシウムとマグネシウムのバランス良い摂取が重要視されるようになってきており、現在、カルシウムとマグネシウムの重量摂取比としては、2:1が推奨されている。また、第5次改訂の日本人の栄養所要量によれば、成人の一日当たりの目標摂取量はカルシウムが 600mg でありマグネシウムが 300mg とされている。

【0003】飲料に使用するカルシウム分散液の製造方法としては、特定の物性を有する炭酸カルシウム粉体と水との分散液を特定の条件下で湿式粉碎して得られる炭酸カルシウムスラリーに特定の乳化剤を添加するか、又は特定の物性を有する炭酸カルシウム粉体と特定の乳化剤と水との分散液を特定の条件下で湿式粉碎する方法（特開平5-319817号公報）や、一次粒子の平均粒子径が $0.01\sim0.5\mu\text{m}$ の範囲でかつその凝集体である二次粒子の平均粒子径が $0.1\sim50\mu\text{m}$ の範囲

の炭酸カルシウム粒子 $5\sim20$ 重量%と、 $0.1\sim5$ 重量%の乳化剤を水に分散させて成り1週間以上保存が可能な食品用炭酸カルシウムエマルジョンを製造する方法（特開平10-248527号公報）や、安定剤を添加した酸性蛋白飲料にカルシウムとシヨ糖脂肪酸エステルの混合物を添加する方法（特開平7-284383号公報）等が知られている。また、マグネシウム分散液の製造方法としては、分散剤を溶解した炭酸マグネシウム分散液を湿式粉碎処理する工程を含む製造方法（特開平11-21123号公報）等が知られている。しかしながら、いずれの方法においても、カルシウム又はマグネシウム塩を安定に飲料中に分散させ沈殿させないようにするには、分散剤、乳化剤又は安定剤等の化合物の添加が必須である。これは、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の塩類は、分散性を高めるために細粒化すると、微細な粒子が凝集を起こしやすくなり、また一旦凝集した粒子は容易に再分散しがたいためと考えられている。従って、特別の化合物の存在なしに水難溶性の塩類形態のカルシウムとマグネシウムを安定に分散した状態で含む、カルシウムとマグネシウムを強化した飲料が望まれている。

【0004】また、天然に産するドロマイトを主成分とする鉱物を平均粒子径 $3.0\mu\text{m}$ 以下、最大粒子径 $25\mu\text{m}$ 以下に微粉碎したもの、あるいはかかる微粉碎物を酸素含有ガスの存在下 $100\sim450^\circ\text{C}$ の温度範囲で熱処理したものをからなる、不純物が少なく、白色度が向上し、かつ安全性に問題がない、カルシウム及びマグネシウムを主成分とする食品素材用組成物も知られている（特開平11-113532号公報）。しかし、上記食品素材用組成物において、具体的に示されているドロマイトを主成分とする鉱物の最小の平均粒子径は $1.24\mu\text{m}$ のものであり、かかる平均粒子径は $1\mu\text{m}$ 以上のものでは飲料中や液体中で安定な懸濁状態を保持し、均一な分散状態が得られない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、飲料に添加した場合でも分散性が良好で沈殿が生じないカルシウムとマグネシウムを含むドロマイト微粒子を分散状態で保持しうる分散液や、ドロマイト微粒子を分散状態で含有するカルシウム・マグネシウム強化飲料を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために、カルシウムとマグネシウムとのバランスの優れた、飲料用の分散液の製造に関し検討した結果、カルシウム又はマグネシウムをそれぞれ含有する化合物、例えば炭酸カルシウム及び炭酸マグネシウムを個別に粉碎して得られる微粒子を水又は飲料に分散するのでは、分散剤及び乳化剤等の凝集防止剤又は安定剤を用いずに安定に分散させることが困難であることがわかつ

た。そこで、鋭意検討を重ねた結果、炭酸カルシウム・炭酸マグネシウムの組成を含有する化合物であるドロマイトを粉碎し、微粒子化すると、意外にも凝集防止剤又は分散剤を用いることなく該微粒子を水又は飲料に安定に分散させることができることを見出し、また、炭酸カルシウム等の極めて微細な微粒子はしばしば凝集し、一旦凝集を起こすと凝集防止剤又は分散剤を用いても再分散させることが困難であるが、意外にも極めて微細なドロマイト微粒子の凝集物は、凝集防止剤又は分散剤により容易に再分散可能なことを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】すなわち本発明は、メジアン径 $1\mu\text{m}$ 未満のドロマイト微粒子を飲料に分散せしめてなるドロマイト微粒子分散飲料の製造方法や、メジアン径 $1\mu\text{m}$ 未満のドロマイト微粒子としてメジアン径が $0.05\sim0.8\mu\text{m}$ のドロマイト微粒子を用いる上記ドロマイト微粒子分散飲料の製造方法や、ドロマイト微粒子が $0.3\sim0.8\mu\text{m}$ のメジアン径を有し $0.1\sim3.9\mu\text{m}$ の粒子が全体粒子の90%以上の体積を有する上記ドロマイト微粒子分散飲料の製造方法や、ドロマイト微粒子が $0.05\sim0.3\mu\text{m}$ のメジアン径を有し $0.01\sim1.0\mu\text{m}$ の粒子が全体粒子の90%以上の体積を有する上記ドロマイト微粒子分散飲料の製造方法や、メジアン径 $1\mu\text{m}$ 未満のドロマイト微粒子としてドロマイトを湿式粉碎することにより得られるドロマイト微粒子分散液を用いる上記ドロマイト微粒子分散飲料の製造方法や、ドロマイト微粒子分散液が凝集防止剤を含有する上記ドロマイト微粒子分散飲料の製造方法や、ドロマイト微粒子分散液が分散剤を含有する上記ドロマイト微粒子分散飲料の製造方法や、ドロマイト微粒子分散飲料が凝集防止剤を含有する上記ドロマイト微粒子分散飲料の製造方法や、ドロマイト微粒子分散飲料が分散剤を含有する上記ドロマイト微粒子分散飲料の製造方法や、凝集防止剤が乳化剤である上記ドロマイト微粒子分散飲料の製造方法や、分散剤が多糖類である上記ドロマイト微粒子分散飲料の製造方法や、ドロマイト微粒子含有飲料が中性飲料である上記ドロマイト微粒子分散飲料の製造方法に関する。

【0008】また本発明は、メジアン径 $1\mu\text{m}$ 未満のドロマイト微粒子を含有するドロマイト微粒子分散飲料や、メジアン径 $1\mu\text{m}$ 未満のドロマイト微粒子が $0.05\sim0.8\mu\text{m}$ のメジアン径を有するドロマイト微粒子である上記ドロマイト微粒子分散飲料や、ドロマイト微粒子が $0.3\sim0.8\mu\text{m}$ のメジアン径を有し $0.1\sim3.9\mu\text{m}$ の粒子が全体粒子の90%以上の体積を有する上記ドロマイト微粒子分散飲料や、ドロマイト微粒子が $0.05\sim0.3\mu\text{m}$ のメジアン径を有し $0.01\sim1.0\mu\text{m}$ の粒子が全体粒子の90%以上の体積を有する上記ドロマイト微粒子分散飲料や、メジアン径 $1\mu\text{m}$ 未満のドロマイト微粒子がドロマイトを湿式粉碎するこ

とにより得られるドロマイト微粒子である上記ドロマイト微粒子分散飲料や、ドロマイト微粒子含有飲料が乳化剤等の凝集防止剤を含有する上記ドロマイト微粒子分散飲料や、ドロマイト微粒子分散飲料が多糖類等の分散剤を含有する上記ドロマイト微粒子分散飲料や、ドロマイト微粒子分散飲料が中性飲料である上記微粒子分散飲料に関する。

【0009】また本発明は、メジアン径 $1\mu\text{m}$ 未満のドロマイト微粒子が液体中に分散しているドロマイト微粒子分散液や、メジアン径 $1\mu\text{m}$ 未満のドロマイト微粒子が $0.05\sim0.8\mu\text{m}$ のメジアン径を有するドロマイト微粒子である上記ドロマイト微粒子分散液や、ドロマイト微粒子が $0.3\sim0.8\mu\text{m}$ のメジアン径を有し $0.1\sim3.9\mu\text{m}$ の粒子が全体粒子の90%以上の体積を有する上記ドロマイト微粒子分散液や、ドロマイト微粒子が $0.05\sim0.3\mu\text{m}$ のメジアン径を有し $0.01\sim1.0\mu\text{m}$ の粒子が全体粒子の90%以上の体積を有する上記ドロマイト微粒子分散液や、ドロマイト微粒子がドロマイトを湿式粉碎することにより得られるドロマイト微粒子である上記ドロマイト微粒子分散液や、ドロマイト微粒子分散液が乳化剤等の凝集防止剤を含有する上記ドロマイト微粒子分散液や、ドロマイト微粒子分散液が多糖類等の分散剤を含有する上記ドロマイト微粒子分散液に関する。

【0010】また本発明は、ドロマイトを液体中で湿式粉碎しメジアン径 $1\mu\text{m}$ 未満のドロマイト微粒子とするドロマイト微粒子分散液の製造方法や、メジアン径 $1\mu\text{m}$ 未満のドロマイト微粒子が $0.05\sim0.8\mu\text{m}$ のメジアン径を有するドロマイト微粒子である上記ドロマイト微粒子分散液の製造方法や、ドロマイト微粒子が $0.3\sim0.8\mu\text{m}$ のメジアン径を有し $0.1\sim3.9\mu\text{m}$ の粒子が全体粒子の90%以上の体積を有する上記ドロマイト微粒子分散液の製造方法や、ドロマイト微粒子が $0.05\sim0.3\mu\text{m}$ のメジアン径を有し $0.01\sim1.0\mu\text{m}$ の粒子が全体粒子の90%以上の体積を有する上記ドロマイト微粒子分散液の製造方法や、湿式粉碎の前後に乳化剤等の凝集防止剤を添加する上記ドロマイト微粒子分散液の製造方法や、湿式粉碎の前後に多糖類等の分散剤を添加するドロマイト微粒子分散液の製造方法に関する。

【0011】さらに本発明は、メジアン径が $1\mu\text{m}$ 未満であるドロマイト微粒子や、ドロマイト微粒子が $0.05\sim0.8\mu\text{m}$ のメジアン径を有する上記ドロマイト微粒子や、ドロマイト微粒子が $0.3\sim0.8\mu\text{m}$ のメジアン径を有し $0.1\sim3.9\mu\text{m}$ の粒子が全体粒子の90%以上の体積を有する上記ドロマイト微粒子や、ドロマイト微粒子が $0.05\sim0.3\mu\text{m}$ のメジアン径を有し $0.01\sim1.0\mu\text{m}$ の粒子が全体粒子の90%以上の体積を有する上記ドロマイト微粒子に関する。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明に用いるドロマイトは、石灰層の堆積岩から採取される炭酸カルシウム・炭酸マグネシウム $[\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2]$ を主成分とする鉱石である。ドロマイトを細粒化したものは、例えば協和醗酵工業株式会社、明治製菓株式会社、三共フーズ株式会社から粉末形態で市販されており、本発明においてはこれら市販のドロマイト粉末を原料として用いることができる。

【0013】本発明においてドロマイト微粒子とは、特にメジアン径が $1\mu\text{m}$ 未満と断然なくとも、そのメジアン径が $1\mu\text{m}$ 未満のものを用い、また、メジアン径が $1\mu\text{m}$ 未満となったドロマイト粒子を、本発明では、微粒子ドロマイトと称する。他方、単にドロマイトというときは、ドロマイト鉱石そのものあるいは細粒化されたドロマイトを意味するが、メジアン径は $1\mu\text{m}$ 以上のものをいう。ここでメジアン径とは、粒子体の1つの集団の全体積を100%として累積カーブを求めたとき、そのカーブが50%となる点の粒子径（累積平均径）を用い、粒度分布を評価するパラメータの1つとして一般的に利用されているものである。そして、ドロマイト粒子のメジアン径は、粒度分布測定装置により求められる。具体的測定装置としては、レーザー回折／散乱式粒度分布測定装置（堀場製作所製「LA-700」）を挙げることができる。

【0014】本発明のドロマイト微粒子分散飲料の製造方法は、メジアン径 $1\mu\text{m}$ 未満のドロマイト微粒子を飲料に分散・懸濁せしめることを特徴としている。ドロマイト微粒子としては、ドロマイトを湿式粉碎することにより得られるドロマイト微粒子分散液や、ドロマイト微粒子乾燥粉体を例示することができる。また、ドロマイト微粒子分散飲料の種類としては、特に制限されるものでなく、例えば、牛乳、乳飲料、豆乳、野菜・果物ジュース、日本茶・紅茶等の各種茶類、コーヒー、スポーツ飲料、健康飲料等の中性飲料を具体的に挙げることができる。

【0015】ドロマイト微粒子分散飲料の製造等に用いられる、ドロマイトを粉碎することにより得られ、水性媒体等の液体及び飲料中で安定に分散・懸濁し、分散状態が安定に保持される、本発明におけるドロマイト微粒子を製造するには、いかなるドロマイトも原料として使用しうるが、鉱石を水洗し粉碎、加熱処理したものを原料に用いるのが好ましい。かかる粉碎は、メジアン径が好ましくは $1\sim 1000\mu\text{m}$ 、より好ましくは $1\sim 500\mu\text{m}$ 、特に好ましくは $1\sim 100\mu\text{m}$ となるまで行い、また、加熱は、ドロマイト粒子が、 $100\sim 400^\circ\text{C}$ 、好ましくは $150\sim 250^\circ\text{C}$ に達するまで行うことができる。

【0016】ドロマイト粉碎は、乾式粉碎法及び／又は湿式粉碎法で行うことができるが、粒径のバラツキが少ない、目的とする分散性が良好な分散液が得られるドロ

マイト微粒子を得る上で、現行の粉碎技術を用いて工業的に実施するためには、湿式粉碎法が乾式粉碎法よりも好ましい。乾式粉碎に用いる粉碎機としては、例えばジェットミル、振動ミル、ボールミル等を挙げることができ、乾式粉碎で得られる微粒子ドロマイトは、さらに加熱処理を施してもよい。湿式粉碎に用いる粉碎機としては、例えばビーズミル、サンドミル、ダイノミル、コボールミル等を挙げることができ、これら湿式粉碎機により粉碎室中でガラスビーズ、アルミナビーズ、ジルコニアビーズ、チタニアビーズ等のメディアを回転ディスク又はローターを回転させ、該粉碎室に供給される被粉碎物スラリーを粉碎することができる。

【0017】湿式粉碎機による湿式粉碎方法は特に制限されるものではないが、例えば乾式粉碎等により粗粉碎されたドロマイトを、液体に粗粉碎ドロマイトが $1\sim 50$ 重量%、好ましくは、 $5\sim 30$ 重量%となるように添加したものを用いて湿式粉碎処理する方法を好ましい方法として挙げることができる。この湿式粉碎方法に用いられる粗粉碎ドロマイトのメジアン径としては特に制限はないが、好ましくは $1\sim 500\mu\text{m}$ 、より好ましくは $1\sim 100\mu\text{m}$ である。また、一般に湿式粉碎方法に使用されるビーズのビーズ径は $0.1\sim 5\text{mm}$ が好ましく、粉碎温度条件は特に制限されるものではないが、好ましくは 50°C 以下、特に 30°C 以下がより好ましい。

【0018】湿式粉碎に用いられる液体としては、例えば、水、脱イオン水、純水、緩衝液、飲料等を具体的に挙げることができる。緩衝液としては、例えば、リン酸緩衝液、酢酸緩衝液、乳酸緩衝液、クエン酸緩衝液等を具体的に挙げることができる。また、飲料としては特に制限されるものではないが、例えば、牛乳、乳飲料、豆乳、野菜・果物ジュース、日本茶・紅茶等の各種茶類、コーヒー、スポーツ飲料、健康飲料等の中性飲料を具体的に挙げることができ、このように液体として飲料を用いて、湿式粉碎によるドロマイト微粒子分散液の製造方法をドロマイト微粒子分散飲料の製造方法とすることもできる。

【0019】乾式粉碎及び湿式粉碎により得られるドロマイト粒子としては、そのメジアン径が $1\mu\text{m}$ 未満、すなわちドロマイト微粒子であることが必要であり、メジアン径が $1\mu\text{m}$ 以上であると優れた分散安定性や均一分散性が得られない。かかるドロマイト微粒子の中でも、メジアン径が $0.8\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.3\sim 0.8\mu\text{m}$ がより好ましく、 $0.3\sim 0.5\mu\text{m}$ が特に好ましい。また、下記に述べる分散剤、凝集防止剤、乳化剤、安定剤等を共存させるときは、メジアン径が $0.05\sim 0.3\mu\text{m}$ が好ましく、 $0.2\sim 0.3\mu\text{m}$ が特に好ましい。そしてまた、本発明に用いる微粒子ドロマイトは粒径のバラツキがすくない方が好ましく、メジアン径が $0.3\sim 0.8\mu\text{m}$ のものでは、 $0.1\sim 0.9\mu\text{m}$ の粒子が全体粒子の90%以上の体積であることが好

ましく、メジアン径が $0.05 \sim 0.3 \mu\text{m}$ のものであることが好ましい。

【0020】本発明のドロマイト微粒子分散液及び／又はドロマイト微粒子分散飲料には、凝集防止剤、分散剤等を含有させることができる。前記のように、一般に、炭酸カルシウム等の極めて微細な微粒子はしばしば凝集し、一旦凝集を起こすと凝集防止剤又は分散剤を用いても再分散させることが困難であるが、意外にも本発明の極めて微細なドロマイト微粒子の凝集物は、凝集防止剤又は分散剤により容易に再分散させることができる。また、凝集防止剤、分散剤を飲料に添加すると飲料の耐熱性等を向上させることができる。

【0021】上記凝集防止剤としては、例えば乳化剤、メタリン酸ナトリウム等を挙げることができ、かかる乳化剤としては、例えば脂肪酸多価アルコールエステル等を挙げることができ、より具体的には、DKエステル（第一工業製薬株式会社製）等のシュガーエステルやボエム（理研ビタミン株式会社製）等のポリグリセリン脂肪酸エステル、レシチン、酵素処理レシチン等のグリセロリン脂質、ソルビタン脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステル、乳酸脂肪酸エステル等を例示することができる。そして、凝集防止剤として乳化剤を用いる場合、ドロマイトの分散性を良好に保ち凝集を生起させないためにHLBの数値が高いものを使用することが好ましく、特にHLBが9以上のものが好ましい。またその添加量は特に制限されないが、ドロマイトに対して1～30重量%、好ましくは5～25重量%の範囲から適宜選択することができる。

【0022】上記分散剤としては、例えば多糖類を挙げることができ、より具体的には、キサンタンガム、ジェランガム、カラヤガム、グアガム、トラガントガム等の増粘多糖類、旭化成工業株式会社製のアビセルやセオラス等の結晶セルロース及びプロピレングリコールアルギン酸ナトリウム等を例示することができる。

【0023】また、ドロマイト微粒子分散液を飲料等へ添加する際等、その分散状態を良好に保つために、ドロマイト微粒子分散液に均質化処理を施すこともできる。均質化処理は、ドロマイト微粒子分散液を均質化処理しても、ドロマイト微粒子が添加された飲料を均質化処理してもよい。かかる均質化処理は、コロイドミル、TKホモミキサー、高圧ホモゲナイザー、超高圧ホモゲナイザー等の装置を用いて行うことができる。

【0024】

【実施例】以下本発明を、実施例等に基づいてより詳細に説明するが、本発明の技術的範囲は、かかる実施例等により何ら限定されるものではない。

実施例1

ドロマイトFM（協和発酵工業株式会社製、メジアン径 $4 \mu\text{m}$ ）を水に20重量%の濃度で懸濁した。次に、こ

の懸濁液をビーズミルパールミル（アシザワ株式会社製）を用いて湿式粉碎した。そして、メジアン径が $0.8 \mu\text{m}$ （ $0.1 \sim 3.9 \mu\text{m}$ の粒子が全体粒子の98%の体積）のドロマイト微粒子分散液を得た。このドロマイト微粒子分散液2.5gを市販の加工牛乳（低脂肪乳）100gに添加し、カルシウム含量100mg、マグネシウム含量60mgにそれぞれ強化した。そして、その牛乳を高圧ホモゲナイザー（ラニー社製）にて300kg/cm²の圧力で均質化しカルシウムとマグネシウムを強化した牛乳を製造した。

【0025】実施例2

ドロマイトFM（協和発酵工業株式会社製、メジアン径 $4 \mu\text{m}$ ）を水に20重量%の濃度で懸濁した。次に、この懸濁液をビーズミルパールミル（アシザワ株式会社製）を用いて湿式粉碎した。そして、メジアン径が $0.45 \mu\text{m}$ （ $0.1 \sim 3.9 \mu\text{m}$ の粒子が全体粒子の99%の体積）のドロマイト微粒子分散液を得た。このドロマイト微粒子分散液2.5gを市販の加工牛乳（低脂肪乳）100gに添加し、カルシウム含量100mg、マグネシウム含量60mgにそれぞれ強化した。そして、その牛乳を高圧ホモゲナイザー（ラニー社製）にて300kg/cm²の圧力で均質化しカルシウムとマグネシウムを強化した牛乳を製造した。

【0026】実施例3

ドロマイトFM（協和発酵工業株式会社製、メジアン径 $4 \mu\text{m}$ ）を水に20重量%の濃度で懸濁した。次に、この懸濁液をビーズミルパールミル（アシザワ株式会社製）を用いて湿式粉碎した。そして、メジアン径が $0.25 \mu\text{m}$ （ $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ の粒子が全体粒子の98%の体積）のドロマイト微粒子分散液を得た。このドロマイト微粒子分散液2.5gを市販の加工牛乳（低脂肪乳）100gに添加し、カルシウム含量100mg、マグネシウム含量60mgにそれぞれ強化した。そして、その牛乳を高圧ホモゲナイザー（ラニー社製）にて300kg/cm²の圧力で均質化しカルシウムとマグネシウムを強化した牛乳を製造した。

【0027】実施例4

ドロマイトFM（協和発酵工業株式会社製、メジアン径 $4 \mu\text{m}$ ）を水に20重量%の濃度で懸濁した。次に、ビーズミルパールミル（アシザワ株式会社製）を用いて湿式粉碎した。更に、この懸濁液にポリグリセリン脂肪酸エステル〔太陽化学株式会社製、サンソフトA121E（HLB14）〕を4重量%になるように添加し溶解した。そして、メジアン径が $0.25 \mu\text{m}$ （ $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ の粒子が全体粒子の98%の体積）のドロマイト微粒子分散液を得た。このドロマイト微粒子分散液2.5gを市販の加工牛乳（低脂肪乳）100gに添加し、カルシウム含量100mg、マグネシウム含量60mgにそれぞれ強化した。そして、その牛乳を高圧ホモゲナイザー（ラニー社製）にて300kg/cm²の圧力で

均質化し、HTST殺菌装置により殺菌して、カルシウムとマグネシウムを強化した牛乳を製造した。

【0028】実施例5

ドロマイトFM（協和発酵工業株式会社製、メジアン径 $4\mu\text{m}$ ）を水に20重量%の濃度で分散した。次に、この分散液にポリグリセリン脂肪酸エステル〔太陽化学株式会社製、サンソフトA121E（HLB14）〕を4重量%になるように添加し溶解した。次に、ピーズミルパールミル（アシザワ株式会社製）を用いて湿式粉碎した。そして、メジアン径が $0.25\mu\text{m}$ （ $0.1\sim 1.0\mu\text{m}$ の粒子が全体粒子の98%の体積）のドロマイト微粒子分散液を得た。このドロマイト微粒子分散液2.5gを市販の加工牛乳（低脂肪乳）100gに添加し、カルシウム含量100mg、マグネシウム含量60mgにそれぞれ強化した。そして、その牛乳を高圧ホモゲナイザー（ラニー社製）にて $300\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力で均質化し、HTST殺菌装置により殺菌して、カルシウムとマグネシウムを強化した牛乳を製造した。

【0029】実施例6

ドロマイトFM（協和発酵工業株式会社製、メジアン径 $4\mu\text{m}$ ）を水に20重量%の濃度で分散した。次に、ピーズミルパールミル（アシザワ株式会社製）を用いて湿式粉碎した。次に、この分散液にポリグリセリン脂肪酸エステル〔太陽化学株式会社製、サンソフトA121E（HLB14）〕を4重量%になるように添加し溶解した。そして、メジアン径が $0.25\mu\text{m}$ （ $0.1\sim 1.0\mu\text{m}$ の粒子が全体粒子の98%の体積）のドロマイト微粒子分散液を得た。他方、市販の加工牛乳（低脂肪乳）100gに結晶セルロース（旭化成工業株式会社製、セオラスSC-N43）を0.5g添加し、その牛乳を高圧ホモゲナイザー（ラニー社製）にて $300\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力で均質化した。次に上記ドロマイト微粒子分散液2.5gを上記セオラス添加牛乳100gにカルシウムの量が100mg、マグネシウムの量が60mgになるように添加した。その後、HTST殺菌装置によ

り殺菌しカルシウムとマグネシウムを強化した牛乳を製造した。

【0030】比較例1

ドロマイトFM（協和発酵工業株式会社製、メジアン径 $4\mu\text{m}$ ）を水に20重量%の濃度で分散した。次に、この分散液を牛乳100gにカルシウムの量が100mg、マグネシウムの量が60mgになるように添加した。そして、その牛乳を高圧ホモゲナイザー（ラニー社製）にて $300\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力で均質化した。

【0031】比較例2

市販の軽質炭酸カルシウム（メジアン径 $0.25\mu\text{m}$ 以下）を水に20重量%の濃度で分散した。この分散液を牛乳100gにカルシウムの量が160mgになるように添加した。そして、その牛乳を高圧ホモゲナイザー（ラニー社製）にて $300\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力で均質化した。その後、HTST殺菌装置により殺菌しビンに充填した。

【0032】比較例3

市販の軽質炭酸カルシウム（メジアン径 $0.25\mu\text{m}$ 以下）を水に20重量%の濃度で分散した。この分散液にポリグリセリン脂肪酸エステル〔太陽化学株式会社製サンソフト（A121E、HLB14）〕を4重量%になるように添加し溶解した。この分散液を牛乳100gにカルシウムの量が100mgになるように添加した。そして、その牛乳を高圧ホモゲナイザー（ラニー社製）にて $300\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力で均質化した。その後、HTST殺菌装置により殺菌しビンに充填した。

【0033】実施例7（沈殿試験）

上記実施例1～6及び比較例1～3で製造した牛乳について、ビンに充填した後2週間5℃で保存した。各保存期間におけるビン底部の沈殿状況を目視により評価した。その結果を表1に示す。

【0034】

【表1】

	鉱物	メジアン径 (μm)	添加物	沈殿観察(日後)				
				0.5	1	4	7	14
比較例1	ドロマイト	4.0	無し	+++	+++	+++	+++	+++
実施例1	ドロマイト	0.8	無し	—	±	+	++	+++
実施例2	ドロマイト	0.45	無し	—	—	±	+	++
実施例3	ドロマイト	0.25	無し	—	—	—	±	+
比較例2	炭酸カルシウム	0.25	無し	+++	+++	+++	+++	+++
実施例4	ドロマイト	0.25	サンソフト A121E	—	—	—	—	±
比較例3	炭酸カルシウム	0.25	サンソフト A121E	++	+++	+++	+++	+++
実施例5	ドロマイト	0.25	サンソフト A121E (粉碎時)	—	—	—	—	±
実施例6	ドロマイト	0.25	サンソフト A121E セオラス SC- N42	—	—	—	—	—

底部の沈殿の状況

— : 沈殿物なし、

± : 沈殿物ほとんどなし、

+: 沈殿物かすかにあり

++ : 沈殿物わずかにあり

+++ : 沈殿物目立つほどにあり

【0035】表1からわかるように、ドロマイトを粉碎しメジアン径を $1\mu\text{m}$ 未満とすることにより、沈殿の発生を抑制することができ、1週間後においてもわずかし沈殿が認められなかった(実施例1、比較例1)。またメジアン径を $0.5\mu\text{m}$ 以下では2週間後でも沈殿物はわずかし認められなかった(実施例2)。さらに $0.25\mu\text{m}$ では1週間後でも沈殿はほとんど認められず、2週間後は沈殿がかすかに認められる程度であった(実施例3)。一方、炭酸カルシウムを用いると、 $0.25\mu\text{m}$ でも1日後においても沈殿が目立つほど認められた(比較例2)。

【0036】また、メジアン径 $0.25\mu\text{m}$ の炭酸カルシウム微粒子は、湿式粉碎直後に乳化剤であるサンソフトA121Eを添加しても炭酸カルシウムの凝集による沈殿が生じる(比較例3)のに対し、メジアン径 $0.25\mu\text{m}$ のドロマイト微粒子は、凝集を起こしにくく、乳化剤サンソフトA121Eを湿式粉碎の前及び後のいずれの時期に添加しても凝集防止効果が認められた(実施例4、実施例5)。さらに、分散剤であるセオラスSC

—N42を添加することで、長期にわたり沈殿を生じない飲料が出来ることがわかった(実施例6)。

【0037】実施例8

ドロマイトFM(協和発酵工業株式会社製、メジアン径 $4\mu\text{m}$)を水に20重量%の濃度で分散した。次に、この分散液をビーズミルパールミル(アシザワ株式会社製)を用いて湿式粉碎し、メジアン径 $0.51\mu\text{m}$ ($0.1\sim 3.9\mu\text{m}$ の粒子が全体粒子の99%の体積)と $0.26\mu\text{m}$ ($0.1\sim 1.0\mu\text{m}$ の粒子が全体粒子の98%の体積)のドロマイト微粒子分散液を調製した。また、比較のため、市販の炭酸カルシウムも同様に湿式粉碎し、メジアン径 $0.25\mu\text{m}$ ($0.1\sim 1.0\mu\text{m}$ の粒子が全体粒子の98%の体積)の微粒子分散液を調製した。これら分散液をガラス瓶に容れて 5°C で静置し、調製直後、3週間後及び1ヶ月後に、堀場製作所製の粒度分布測定装置LA-700にて粒度を調査した。結果を表2に示す。

【0038】

【表2】

鉱物の種類	調製直後	3週間後	1ヶ月後
ドロマイト	$0.51\mu\text{m}$	$0.53\mu\text{m}$	$0.52\mu\text{m}$
ドロマイト	$0.26\mu\text{m}$	$0.37\mu\text{m}$	$0.87\mu\text{m}$
炭酸カルシウム	$0.25\mu\text{m}$	$1.58\mu\text{m}$	$1.62\mu\text{m}$

【0039】表2からもわかるように、メジアン径 $0.51\mu\text{m}$ のドロマイト微粒子は、3週間後及び1ヶ月後でもほとんどメジアン径が変化しなかったことから、微

粒子の再凝集が生じていないことが窺われる。また、メジアン径 $0.26\mu\text{m}$ のドロマイト微粒子は、3週間後 $0.37\mu\text{m}$ 、1ヶ月後 $0.87\mu\text{m}$ と大きくなり、微

粒子の凝集現象が認められたが、1ヶ月後においても顕著な沈殿を生じさせるような大きさまで凝集することはなかった。また、この初期メジアン径0.26 μm のドロマイト微粒子は、保存3週間後には0.37 μm の凝集塊を形成したが、該凝集塊を超音波破砕機で超音波処理したところ、処理時間1分でメジアン径0.33 μm に、6分でメジアン径0.27 μm となり、一旦形成した凝集塊が容易に再分散することがわかる。一方、炭酸カルシウムは、3週間後には沈殿を生じる程凝集しており、この凝集は超音波処理により容易に再分散させることは困難であった。

【0040】なお、超音波破砕機としては、型式US-300（日本精機社製）を用いた。100mlのビーカーに、スターラーで攪拌後その分散液の固形分が約0.5gになるように入れ、50mlの純水で希釈したものを超音波処理した。超音波処理機のノズルは液面から10mmほど中に入れ、超音波処理機のレベルつまみを300 μA に合わせ所定時間処理した。

【0041】実施例9

種々のメジアン径を有する25重量%ドロマイトの微粒子懸濁水溶液を調製した。3週間後の凝集の有無を顕微鏡観察により判定した。結果を表3に示す。表3からわかるように、メジアン径が0.3 μm 以上のドロマイト

微粒子では凝集がほとんど認められなかった。

【0042】

【表3】

初期メジアン径	凝集の有無
0.51 μm	ほとんど無し
0.53 μm	ほとんど無し
0.33 μm	ほとんど無し
0.29 μm	有り
0.26 μm	有り

【0043】実施例10

ドロマイト及び炭酸カルシウムをそれぞれメジアン径0.5 μm 及び0.26 μm となるように湿式粉碎し、粉碎微粒子25重量%の分散液を調製した。これを牛乳100gに2g添加して添加直後の凝集の有無を観察した。次いで80℃で10分間加熱処理し、凝集状態について観察した。同様に、ポリグリセリン脂肪酸エステル〔太陽化学株式会社製、サンソフトA-141E〕を粉碎終了後添加した微粒子分散液を牛乳に添加し添加直後及び加熱処理した後の凝集状態を観察した。結果を表4に示す。

【0044】

【表4】

鉱物の種類	メジアン径	乳化剤	添加直後	加熱処理後
ドロマイト	0.50 μm	なし	++	-
	0.50 μm	15%	-	-
	0.26 μm	なし	+++	+++
	0.26 μm	15%	+	++
	0.26 μm	20%	±	+
	0.26 μm	30%	-	±
炭酸カルシウム	0.50 μm	なし	+++	+++
	0.50 μm	15%	+++	+++
	0.26 μm	なし	+++	+++
	0.26 μm	15%	+++	+++

凝集の状況

-：凝集なし

±：凝集かすかにあり

＋：凝集少しあり

++：凝集あり

+++：凝集かなりあり

【0045】表4からもわかるように、メジアン径0.5 μm のドロマイト微粒子の乳化剤無添加の場合では、牛乳への添加直後に認められた凝集が加熱処理により消失した。メジアン径0.26 μm のドロマイト微粒子の乳化剤無添加の場合では、加熱の有無に関わらず凝集が認められたが、乳化剤を添加した場合凝集が抑えられた。一方、炭酸カルシウムでは、加熱処理や粉碎後の乳

化剤の添加によっても凝集を消失させることはできなかった。このように、炭酸カルシウムなどの微粒子の場合、一度凝集した微粒子の凝集を解離させることは一般的に困難であるのに対して、ドロマイト微粒子の場合、凝集防止剤・分散剤の添加により一度凝集した微粒子の凝集を容易に解離させることができる。

【0046】

【発明の効果】本発明によれば、凝集が抑制され沈殿が生じにくい懸濁分散性の良いドロマイト微粒子分散液を製造することが可能となる。この分散液を用いることに

よりカルシウム・マグネシウムを強化した飲料を提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 木村 正男
茨城県つくば市御幸が丘2番地 協和▲醗
▼醗工業株式会社筑波研究所内

(72)発明者 中山 素一
茨城県つくば市御幸が丘2番地 協和▲醗
▼醗工業株式会社筑波研究所内

(72)発明者 原 孝博
茨城県つくば市御幸が丘2番地 協和▲醗
▼醗工業株式会社筑波研究所内

(72)発明者 田口 徳一
東京都中央区新川一丁目8番5号 協和ハ
イフーズ株式会社本社内

(72)発明者 本田 真樹
東京都中央区新川一丁目8番5号 協和ハ
イフーズ株式会社本社内

(72)発明者 安田 正
千葉県市原市五井南海岸8番の2 宇部マ
テリアルズ株式会社内

(72)発明者 渡邊 孝志
千葉県市原市五井南海岸8番の2 宇部マ
テリアルズ株式会社内

Fターム(参考) 4B001 AC03 AC40 AC46 BC02 BC12
EC05
4B017 LC03 LK03 LK13 LK18 LL06
LP18
4B018 LB08 LE05 MD03 MD04 MD33
MD71 ME05 MF02 MF07